DIE HYDROXYSULFATE, -CHROMATE UND -SELENATE DES CADMIUMS

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

PAUL SCHINDLER
von Röthenbach i. E.

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 15. Juli 1955 Der Dekan: sig. Prof. Dr. W. Feitknecht

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek erhältlich.

Buchdruckerei Jakob, Grosshöchstetten - 1956

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547619_0121

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung 1

Versuchsmethodik 3

1. Kapitel: Die Hydroxysulfate 7

1.01 Einleitung und Problemstellung 7
1.02 Übersicht 13
1.03 Die frisch gefällten Produkte 16
1.04 Hydroxysulfat IV 21
1.05 Die Alterungen 26
1.06 Hydroxysulfat IIIα 41
1.07 Hydroxysulfat IIIβ 48
1.08 Hydroxysulfat II 51
1.09 Hydroxysulfate I 57
1.10 Die instabilen Produkte X und Y 68
1.11 Die Strukturen der Hydroxysulfate 70
1.12 Diskussion 76

2. Kapitel: Die Hydroxychromate 78

2.01 Einleitung und Problemstellung 78
2.02 Überblick 80
2.03 Die frisch gefällten Produkte 81
2.04 Die gealterten Produkte 88
2.05 Umsetzungen mit Cadmiumhydroxyd 93
2.06 Hydroxychromat I 100
2.07 Hydroxychromat II 103
2.08 Die Struktur der Hydroxychromate 106

3. Kapitel: Die Hydroxyselenate 121

3.01 Einleitung 121
3.02 Übersicht 122
3.03 Beschreibung der einzelnen Hydroxyselenate 124
3.04 Die Gitterdimensionen der Hydroxyselenate 127

Zusammenfassung 128

Literaturverzeichnis 140

ZUSAMMENFASSUNG

A. Darstellungs- und Untersuchungsmethoden

Durch unvollständiges Fällen der Metallsalzlösungen mit verdünnter Natronlauge sowie durch Umsetzen von Cadmiumhydroxyd mit Lösungen der entsprechenden Cadmiumsalze wurden Hydroxysulfate, Hydroxychromate und Hydroxyselenate des Cadmiums hergestellt. Die Präparate wurden zum Teil sofort isoliert, in anderen Ansätzen bei Zimmertemperatur und bei erhöhter Temperatur während verschiedenen Zeiten gealtert. Zu ihrer Identifizierung wurden die entstandenen Bodenkörper röntgenographisch, morphologisch und analytisch charakterisiert. In einigen Fällen wurde zur Ermittlung der Konstitution die Dichte bestimmt. Der Verlauf der Alterung wurde meist durch die Veränderung der pH-Kurve verfolgt.

B. Die Hydroxysulfate

Es wurden sechs verschiedene Hydroxysulfate erhalten (IV, IIIα, IIIβ, II, Iα, Iβ). Die Existenz zweier weiterer Hydroxysulfate wird vermutet (Prod. X, Prod. Y).

1. Hydroxysulfat IV

Diese Verbindung wird beim Fällen verdünnter Cadmiumsulfatlösungen mit 0,1 n Natronlauge bei Zimmertemperatur erhalten. Sie ist sehr instabil und tritt auch in den primären Fällungsprodukten nur im Gemisch mit Hydroxysulfat IIIα auf. Hydroxysulfat IV ist stets sehr hochdispers. Die Bruttozusammensetzung entspricht der Formel:

$$CdSO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2 \cdot 3\text{–}4\ H_2O$$

2. Hydroxysulfat IIIα

Hydroxysulfat IIIα ist das erste Alterungsprodukt von Hydroxysulfat IV. Diese Verbindung ist ebenfalls unbeständig und wandelt sich über weitere instabile Produkte in die stabilen Hydroxysulfate Iβ und II um. Hydroxysulfat IIIα tritt in sechseckigen Plättchen auf, die aber selten die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskopes erreichen. Die Zusammensetzung variiert in folgenden Grenzen:

$$CdSO_4 \cdot 2{,}5\ Cd(OH)_2 \ - \ CdSO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2 \cdot H_2O$$

3. Hydroxysulfat IIIβ

Hydroxysulfat IIIβ ist ein instabiles Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Hydroxysulfat IIIα in Hydroxysulfat II bei erhöhter Temperatur. Es tritt nur auf, wenn die Mischung beim Altern gerührt wird. Die Zusammensetzung kann mit einiger Sicherheit wie folgt angegeben werden:

$$CdSO_4 \cdot 3\,Cd(OH)_2 \;-\; CdSO_4 \cdot 3{,}5\,Cd(OH)_2$$

4. Hydroxysulfat II

Diese Verbindung entsteht durch Alterung von Hydroxysulfat IIIα, bei kleiner Konzentration der Cadmiumionen. Die Beständigkeitsgrenzen (unter reiner Cadmiumsulfatlösung) können wie folgt angegeben werden:

obere Grenze: $6{,}1 \cdot 10^{-3}$ m
untere Grenze: $5{,}75 \cdot 10^{-5}$ m

Hydroxysulfat II tritt stets in mikroskopisch sichtbaren charakteristischen Formen auf. Es handelt sich um lange prismatische Nadeln, wenn die Alterung bei höherer Temperatur ohne Rühren vorgenommen wird. Wenn beim Altern bei 100 Grad gerührt wird, werden Kristalle in Form von Wäscheklammern beobachtet, während die langsame Alterung bei Zimmertemperatur zu tonnenförmigen Einzelkristallen führt. Die Zusammensetzung kann wie folgt angegeben werden:

$$CdSO_4 \cdot 3\,Cd(OH)_2$$

5. Hydroxysulfate I

Die Hydroxysulfate I treten bei der Alterung von Hydroxysulfat IIIα unter konzentrierten Lösungen auf. Das Auftreten des einen oder anderen der beiden Hydroxysalze hängt stark von den Alterungsbedingungen ab. Bei Zimmertemperatur treten zunächst beide nebeneinander auf, doch ist nach langer Alterungszeit nur noch Iβ nachweisbar. Bei höherer Temperatur tritt bei größerer Konzentration Iβ, bei kleinerer Iα auf. Doch scheint sich auch hier Iα in Iβ umzuwandeln. Aus diesem Grunde wird Iα als die instabile Modifikation betrachtet.

Die Hydroxysulfate I treten in lichtmikroskopisch sichtbaren Kristallen auf. Eine morphologische Unterscheidung ist nicht immer möglich, doch können einige Ausbildungsformen eindeutig dem einen oder anderen Produkt zugeordnet werden.

Die Röntgendiagramme der beiden Hydroxysulfate I sind ähnlich. Die Zusammensetzung wird wie folgt angegeben:

Hydroxysulfat Iα : $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2 \;-\; CdSO_4 \cdot 2\,Cd(OH)_2$
Hydroxysulfat Iβ : $CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$

6. *Die instabilen Produkte X und Y*

Beide treten nur auf, wenn beim Altern bei 100 Grad nicht geschüttelt wird. Produkt X wurde bei 50–60prozentiger Fällung aus 0,1 m Cadmiumsulfatlösung beobachtet. Die Verbindung wurde aber nie rein erhalten, so daß keine Aussagen über ihre Einheitlichkeit gemacht werden können.

Produkt Y tritt unter gleichen Bedingungen bei Laugenzusätzen von 65–75 Prozent auf. Auch hier ist keine Aussage über die Einheitlichkeit möglich.

7. *Die Strukturen der Hydroxysulfate*

Die Hydroxysulfate IV und IIIα weisen Schichtstrukturen auf, währenddem über die Konstitution der übrigen Hydroxysulfate keine Aussagen gemacht werden können.

Die Reflexe von *Hydroxysulfat IV* lassen sich mit Hilfe der Hull'schen Kurven hexagonal indizieren. Elementarzelle:

$$a = 3{,}46\ \text{Å}$$
$$c = 10{,}20\ \text{Å}$$

Eine Dichtebestimmung der nicht rein herzustellenden Verbindung konnte nicht durchgeführt werden. Auf Grund der Erfahrungen an anderen Hydroxysalzen kann die Konstitution wie folgt angegeben werden:*

$$3{,}5\ Cd(OH)_2 \lessgtr CdSO_4 \cdot 4\,H_2O$$

Die Reflexe des *Hydroxysulfates IIIα* konnten ebenfalls hexagonal indiziert werden. Zur vollständigen Indizierung mußte eine größere Elementarzelle angenommen werden als bei Feitknecht und Gerber angegeben. Die Elementarzelle hat folgende Dimensionen:

$$a = 9{,}08\ \text{Å} = a'\sqrt{7} \qquad a' = 3{,}43\ \text{Å}$$
$$c = 15{,}08\ \text{Å} = 2\,c' \qquad c' = 7{,}54\ \text{Å}$$

Hydroxysulfat IIIα läßt sich auf den C 6-Typ zurückführen. Der Konstitutionsvorschlag von Feitknecht und Gerber konnte bestätigt und auf die untere Grenzzusammensetzung ausgedehnt werden. Bei der unteren Grenzzusammensetzung befinden sich 6 von 7 $Cd^{\cdot\cdot}$ in der Hauptschicht. An Stelle jedes 6. OH' der Hauptschicht ist ein SO_4'' eingebaut. Die Mittelschicht enthält eine Lage von Sauerstoffatomen (der Sulfationen) und zum Ladungsausgleich die restlichen Cd.

* Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein ähnliches Bauprinzip vorliegt wie beim Cd-Hydroxychromat I.

Die höherbasische Grenzzusammensetzung weist gleiche Konstitution auf. Die fehlenden Sauerstoffatome in der Zwischenschicht werden durch Wassermolekel ersetzt.

C. Die Hydroxychromate

Es wurden 2 Hydroxychromate erhalten (I, II).

1. Hydroxychromat I

Hydroxychromat I tritt beim tropfenweisen Fällen verdünnter Cadmiumdichromatlösungen mit 0,1 n Natronlauge auf. Bei Laugenzusätzen über 75 Prozent Lauge wandelt es sich in Hydroxychromat II um. Frisch gefällt, tritt Hydroxychromat I stets hochdispers auf. Gealterte Präparate zeigen unter dem Elektronenmikroskop dünne, zum Teil unregelmäßige Plättchen. Die Zusammensetzung kann wie folgt angegeben werden:

$$CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2 \; - \; CdCrO_4 \cdot 3\,Cd(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$$

2. Hydroxychromat II

Hydroxychromat II wird durch Fällen in einem Guß mit 80–90 Prozent Laugenzugabe aus verdünnter Cadmiumdichromatlösung erhalten. Die Verbindung bildet sich auch durch Alterung aus Hydroxychromat I bei Laugenzugabe über 75 Prozent. Gealterte Produkte von Hydroxychromat II treten in Somatoiden auf, die aber nie die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskopes erreichen. Die Zusammensetzung kann wie folgt angegeben werden:

$$CdCrO_4 \cdot 3{,}5\,Cd(OH)_2 \cdot H_2O \; - \; CdCrO_4 \cdot 5\,Cd(OH)_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$$

Diese Grenzen sind möglicherweise nach oben und unten zu erweitern.

3. Die Strukturen der Hydroxychromate

Das Röntgendiagramm von *Hydroxychromat I* ist von dessen Zusammensetzung abhängig. Höherbasische Produkte sind fehlgeordnet, niedrigbasische scheinen gut gebaut. Die Reflexe lassen sich mit Hilfe der Hull'schen Kurven hexagonal indizieren. Die Dimensionen der Elementarzelle sind die folgenden:

$$a = 10{,}54\,Å = 3\,a' \qquad a' = 3{,}51\,Å$$
$$c = 29{,}84\,Å = 3\,c' \qquad c' = 9{,}95\,Å$$

Hydroxychromat I läßt sich auf den C 6-Typ zurückführen. Bei einem Präparat der Zusammensetzung $CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2$ sind 3 von 4 $Cd^{\cdot\cdot}$ in

hexagonalen Schichten angeordnet wie beim Cadmiumhydroxyd. In diesen Schichten befinden sich zudem sämtliche OH' und je ein Sauerstoff der CrO_4''. Die Mittelschicht enthält demnach zwei Lagen von Sauerstoffatomen sowie die restlichen $Cd^{\cdot\cdot}$. Die Verteilung der CrO_4'' scheint geordnet. Bei den höherbasischen Produkten sind die Chromatsauerstoffe der Mittelschicht zum Teil durch Wassermolekel ersetzt.

Die Reflexe des *Hydroxychromates II* lassen sich ebenfalls mit Hilfe der Hull'schen Kurven hexagonal indizieren. Elementarzelle:

$$a = 3{,}36\ \text{Å}$$
$$c = 22{,}47\ \text{Å} = 3\,c' \qquad c' = 7{,}49\ \text{Å}$$

Hydroxychromat II kristallisiert im C 19-Typ. Sämtliche Reflexe gehorchen der Rhomboederbedingung. Die Konstitution eines Präparates der Zusammensetzung $CdCrO_4 \cdot 3{,}5\,Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ ist demnach ähnlich wie diejenige eines Hydroxysulfates IIIα der gleichen Zusammensetzung. Unterschiedlich ist bloß die Anordnung der Hauptschichten, die beim C 19-Typ gegeneinander verschoben sind, so daß jede 4. Schicht über der ersten zu stehen kommt. Auf Grund der kleinen Elementarzelle ist eine statistische Verteilung der Chromationen anzunehmen. Bei den höherbasischen Präparaten sind die Sauerstoffatome der Mittelschicht zum Teil durch Wassermolekel ersetzt.

D. Die Hydroxyselenate

Es wurden 6 Hydroxyselenate gefunden, die in Anlehnung an die Hydroxysulfate wie folgt bezeichnet werden:

IV, IIIα, IIIβ, IIIγ, II, I

Die Hydroxyselenate wurden hauptsächlich röntgenographisch und zum Teil morphologisch charakterisiert. Die Zusammensetzung einiger Präparate wurde bestimmt, doch wurde sie nicht systematisch verfolgt, so daß die Möglichkeit einer variablen Zusammensetzung in den angegebenen Formeln nicht zum Ausdruck kommt. Die Röntgendiagramme sind zum Teil den entsprechenden Sulfaten sehr ähnlich. So entsprechen sich:

Hydroxysulfate	Hydroxyselenate
IV	IV
IIIα	IIIα, IIIβ, IIIγ
I	I

Morphologisch entsprechen sich die Hydroxysulfate und -selenate IV, IIIα und I.

Zusammensetzung:

IV : $CdSeO_4 \cdot 3\,Cd(OH)_2 \cdot x\,H_2O$
IIIα : $CdSeO_4 \cdot 3\,Cd(OH)_2 \cdot x\,H_2O$
IIIβ : $CdSeO_4 \cdot 3{,}5\,Cd(OH)_2 \cdot H_2O$
IIIγ : $CdSeO_4 \cdot 2{,}5\,Cd(OH)_2$
II : $CdSeO_4 \cdot 2\,Cd(OH)_2$
I : $CdSeO_4 \cdot Cd(OH)_2$

E. Schlußbetrachtungen

Es wurde versucht, anhand von Hydroxysalzen des Cadmiums vom Typus $Me(XO_4)_n\,(OH)_m$ den Einfluß des X auf die Konstitution dieser Verbindungen abzuklären. Zunächst wurde festgestellt, daß die beständigen Hydroxysulfate Raumgitterstrukturen unbekannter Art aufweisen. Im Gegensatz dazu bilden die Hydroxychromate beständige Schichtengitter. Erwartungsgemäß nehmen die Hydroxyselenate eine Mittelstellung ein: Bei höheren Konzentrationen an $CdSeO_4$ bilden sich Raumgitterstrukturen, während bei niedrigen Konzentrationen Hydroxyselenate mit Schichtengittern beständig sind.

Die Strukturen der binären heteropolaren Verbindungen sind nach Goldschmidt im wesentlichen durch das Mengenverhältnis, das Größenverhältnis und die Polarisierbarkeit der betreffenden Ionen bedingt. Die Polarisierbarkeit oder Deformierbarkeit ist dafür verantwortlich, daß eine Verbindung entweder in Raumgitter- oder in einer Schichten- oder Kettenstruktur kristallisiert.

Dem Chromation ist eine größere Deformierbarkeit zuzuschreiben als dem Sulfation, während das Selenation eine Mittelstellung einnimmt, jedoch näher beim Sulfation. Demgemäß zeigt sich der geschilderte Übergang von den Raumgitterstrukturen der Hydroxysulfate zu den Schichtengittern der Hydroxychromate.

F. Zusammenstellung

Bezeichnung		Zusammensetzung	Elementarzelle a	c	a'	c'
Hydroxysulfat	IV	$CdSO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2 \cdot 4\ H_2O$	3,46	10,20	3,46	10,20
	IIIα	$CdSO_4 \cdot 2{,}5\ Cd(OH)_2$ – $CdSO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2 \cdot H_2O$	9,08	15,08	3,43	7,54
	IIIβ	$CdSO_4 \cdot 3\ Cd(OH)_2$ – $CdSO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2$				
	II	$CdSO_4 \cdot 3\ Cd(OH)_2$				
	Iα	$CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$ – $CdSO_4 \cdot 2\ Cd(OH)_2$				
	Iβ	$CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$				
Hydroxychromat	I	$CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2$ – $CdCrO_4 \cdot 3\ Cd(OH)_2 \cdot 4\ H_2O$	10,54	29,84	3,51	9,95
	II	$CdCrO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ – $CdCrO_4 \cdot 5\ Cd(OH)_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$	3,36	22,47	3,36	7,49
Hydroxyselenat	IV	$CdSeO_4 \cdot 3\ Cd(OH)_2 \cdot x\ H_2O$	3,43	10,20	3,43	10,20
	IIIα	$CdSeO_4 \cdot 3\ Cd(OH)_2 \cdot x\ H_2O$	9,04	15,16	3,42	7,58
	IIIβ	$CdSeO_4 \cdot 3{,}5\ Cd(OH)_2 \cdot H_2O$				
	IIIγ	$CdSeO_4 \cdot 2{,}5\ Cd(OH)_2$	9,13	14,97	3,45	7,48
	II	$CdSeO_4 \cdot 2\ Cd(OH)_2$				
	I	$CdSeO_4 \cdot Cd(OH)_2$				

LEBENSLAUF

Am 7. November 1927 wurde ich, Paul Schindler von Röthenbach i. E., in Großhöchstetten geboren. Daselbst besuchte ich die Primarschule und die Sekundarschule. Im Frühjahr 1943 trat ich in die Realabteilung des Freien Gymnasiums in Bern ein, wo ich 1946 die Maturitätsprüfung bestand. Im gleichen Jahr begann ich das Chemiestudium an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, das in der Folge durch Krankheit mehrmals unterbrochen wurde. Im Frühjahr 1955 wurde ich zum Hilfsassistenten für das quantitativ-analytische Praktikum ernannt.